

PCT/NL 03 / 0 0 2 4 2

Rec'd PCT/PTO 15 OCT 2004
KONINKRIJK DER



NEDERLANDEN

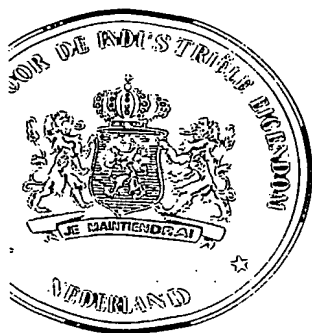
10/511344

Bureau voor de Industriële Eigendom

REC'D 25 APR 2003

WIPO

PCT



**PRIORITY
DOCUMENT**

SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Hierbij wordt verklaard, dat in Nederland op 15 april 2002 onder nummer 1020393,

ten name van:

DSM N.V.

te Heerlen, Nederland

een aanvraag om octrooi werd ingediend voor:

"Meerlaags blaasfolie en werkwijze voor de vervaardiging daarvan",

en dat de hieraan gehechte stukken overeenstemmen met de oorspronkelijk ingediende stukken.

Rijswijk, 11 april 2003

De Directeur van het Bureau voor de Industriële Eigendom,
voor deze,

Mw. M.M. Enhus

B. v.d. I.E.

15 APR. 2002

SAMENVATTING

5 Werkwijze voor het door folieblazen vervaardigen van een meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een polyolefinelaag bevat, waarbij als polyamide een vertakt polyamide wordt toegepast en een meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een daarmee onmiddellijk of door middel van een hechtlaag verbonden polyolefinelaag bevat, waarin het polyamide een vertakt polyamide is.

MEERLAAGS BLAASFOLIE EN WERKWIJZE VOOR DE VERVAARDIGING

De uitvinding heeft betrekking op een werkwijze voor het door

Een probleem van de bekende werkwijze is dat combinaties van

Een bekende oplossing voor dit probleem is het inmengen, in het

De uitvinding stelt zich nu ten doel een werkwijze te verschaffen voor

Dit doel wordt met de werkwijze volgens de uitvinding bereikt doordat

Gebleken is dat een folieballon, waarin genoemde lagen aanwezig

zijn een betere stabiliteit bezit en met een hogere doorzet geblazen kan worden dan wanneer niet-vertakt polyamide wordt toegepast. Aldus kunnen folies met de gewenste

combinaties van laagdikten en eigenschappen, die anders alleen door toevoeging van

ander materiaal aan de polyolefinelaag of door het toevoegen van een extra laag aan de folie kunnen worden gerealiseerd, met een hoge productiesnelheid worden vervaardigd. De stabiliteit van de ballon is door de aanwezigheid van de vertakte nylon, zelfs in combinatie met bijvoorbeeld het om hun slechte ballonstabiliteit bekende LLDPE en PP, vergelijkbaar met die van de combinatie van niet-vertakt polyamide met het om zijn uitstekende verwerkbaarheid via folieblazen bekend staande lage-dichtheidpolyetheen (LDPE).

Folieblazen, ook van meerlaags folies, is een op zich bekende techniek, die in de bekende uitvoeringsvormen kan worden toegepast in de werkwijze volgens de uitvinding, die daaraan geen speciale eisen stelt.

Als vertakt polyamide kunnen de bekende vertakte polyamiden worden toegepast, gekenmerkt doordat ten minste 50% van de polymeerketens meer dan één ketenvertakking bezit of doordat het polyamidemolecuul ten minste een stervormig gedeelte bevat. Vertakte polyamiden zijn bijvoorbeeld bekend uit EP-A-345 648, WO-00/35992 en WO-97/24388. Bij voorkeur worden gelvrije vertakte polyamiden toegepast zoals die bijvoorbeeld uit WO-00/35992 bekend zijn. Deze geven folies met een zeer gelijkmatig uiterlijk zonder de door gels veroorzaakte onregelmatigheden. Deze zijn te karakteriseren als intrinsiek gelvrije random vertakte polyamiden die ten minste zijn opgebouwd uit eenheden afgeleid van:

1. AB-monomeren, waarin wordt verstaan een monomeer dat zowel een carbonzure groep (A) als een aminegroep (B) bezit.
2. tenminste één verbinding I, zijnde een carbonzuur (A_v) met functionaliteit $v \geq 2$ of een amine (B_w) met functionaliteit $w \geq 2$,
3. tenminste één verbinding II, zijnde een carbonzuur (A_v) met functionaliteit $v \geq 3$ of een amine (B_w) met functionaliteit $w \geq 3$, waarbij verbinding II een carbonzuur is indien verbinding I een amine is of waarbij verbinding II een amine is indien verbinding I een carbonzuur is, met het kenmerk, dat de hoeveelheden eenheden, afgeleid van alle carbonzuren en aminen in het polyamide voldoen aan formule 1

$$P < 1 / [(F_A - 1) \cdot (F_B - 1)] \quad (1)$$

waarin:

$$P = [\sum(n_i \cdot f_i)]_X / [\sum(n_i \cdot f_i)]_Y \quad (2)$$

waarin $P \leq 1$ en hetzij $X = A$ en $Y = B$, hetzij $X = B$ en $Y = A$ en

$$F = \Sigma (n_i \cdot f_i^2) / \Sigma (n_i \cdot f_i) \quad (3)$$

5

voor respectievelijk alle carbonzuren (F_A) en aminen (F_B), waarin f_i de functionaliteit is van een carbonzuur (v) of amine (w) i, n_i het aantal mol van een carbonzuur of amine en de sommatie wordt uitgevoerd over alle eenheden, afgeleid van carbonzuren en aminen in het polyamide. Deze geven folies met een zeer

10 gelijkmatig uiterlijk zonder de door gels veroorzaakte onregelmatigheden. Zeer geschikt voor toepassing in de werkwijze volgens de uitvinding is vertakt polyamide waarin caprolactam de meest voorkomende monomere eenheid is.

Als materiaal in de polyolefinelaag worden de bekende polyolefinen toegepast, in het bijzonder homopolymeren van etheen en co-polymeren daarvan met

15 een of meer α -olefinen en homopolymeren van propeen en co-polymeren daarvan met een of meer α -olefinen, in het bijzonder etheen. De winst in ballonstabiliteit en productiesnelheid manifesteert zich in het bijzonder wanneer de polyolefinelaag in hoofdzaak bestaat uit een polyolefine dat in een folieblaasproces op zich onvoldoende ballonstabiliteit bezit om daarmee op technische en economisch aanvaardbare wijze tot

20 een folie te kunnen worden verwerkt. Voorbeelden hiervan zijn LLDPE en polypropeen.

LLDPE wordt in meerlaagsfolies toegepast voor het geven van een hoge scheursterkte aan de folie maar is op zich in combinatie met de in de stand der techniek toegepaste onvertakte polyamide nauwelijks tot een blaasfolie te verwerken. Een in de praktijk veelal toegepaste oplossing voor dit probleem is het vervangen van

25 een deel van het LLDPE door een ander polyetheen, bijvoorbeeld LDPE of HDPE. Hierdoor verbetert weliswaar de ballonstabiliteit maar de aanwezigheid van het andere polyetheen brengt een aanzienlijke achteruitgang van de scheursterkte met zich mee.

De voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding komen daarom bijzonder tot hun recht wanneer als materiaal voor een tweede laag in de folie LLDPE

30 wordt toegepast en dit zelfs wanneer de LLDPE-laag hoogstens 5 gew.% tot in het geheel geen ander polyetheen bevat. LLDPE is een op zich bij de vakman als zodanig bekende vorm van polyetheen. Het is een co-polymeer van etheen en een of meer α -olefinen, die in het eindproduct als korte zijketens zijn terug te vinden, vervaardigd in een lage-drukproces en met een dichtheid van $870 - 940 \text{ kg/m}^3$, meer in het bijzonder

van 900-930 kg/m³. Het materiaal onderscheidt zich van lage-dichtheidpolyetheen (LDPE) door de korte zijketens, in tegenstelling tot de in LDPE aanwezige lange zijketens en van hoge-dichtheidpolyetheen (HDPE) door de lage kristalliniteit.

De LLDPE-laag bestaat dan in hoofdzaak uit LLDPE, waaronder
5 wordt verstaan dat daarin ten hoogste 10% en bij voorkeur ten hoogste 8% van een
ander, niet LLDPE zijnde, polyetheen aanwezig en daarnaast alleen de gebruikelijke
toeslagstoffen, waarvan thermische en UV-stabilisatoren en losmiddelen voorbeelden
zijn. Wel kan in de laag LLDPE 10-50% aanwezig zijn van een gemodificeerd LLDPE
als hechtverbeteraar. Geschikte gemodificeerde LLDPE's zijn die welke hierna zijn
10 omschreven als geschikt om als hechtlaag te worden toegepast tussen de
polyamidelaag en de laag LLDPE. Dergelijke lagen LLDPE kunnen in combinatie met
een laag niet-vertakte nylon in het algemeen niet met voldoende ballonstabiliteit tot een
folieballon worden geblazen.

De voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding komen in het
15 bijzonder tot hun recht omdat het mogelijk is ook LLDPE met ten hoogste 5% tot zelfs
0% van een ander polyetheen toe te passen met een goede ballonstabiliteit. In dat
geval wordt de hoge scheursterkte van het LLDPE maximaal benut bij optimale
laagdikten.

Alle polyethenen, die geen LLDPE zijn, zijn in principe geschikt als
20 ander polyetheen dat in de LLDPE-laag ingemengd aanwezig kan zijn. Voorbeelden
hier van zijn (LDPE) en hoge-dichtheidpolyetheen (HDPE), vervaardigd met de
daarvoor op zich bekende Ziegler-Natta en metallocceenkatalysatoren.

Indien polypropreen als polyolefine wordt toegepast komen de
voordelen van de werkwijze volgens de uitvinding het meest tot hun recht wanneer
25 lineair polypropreen wordt gebruikt, wat op zich niet of slechts met grote moeite en lage
productiesnelheid in een folieblaasproces kan worden toegepast. De Melt Flow Index
van het polypropreen ligt bij voorkeur tussen 0,5 en 5 g/10 min.

In de werkwijze volgens de uitvinding grenst de polyamidelaag als
regel en bij voorkeur aan het polyolefine. Toepassing van de polyamidelaag en de
30 polyolefinelaag als aan elkaar grenzende functionele lagen, onmiddellijk met elkaar
verbonden of door middel van een hechtlaag, is gebleken de hoogste ballonstabiliteit
op te leveren. De lagen kunnen dus onmiddellijk aan elkaar grenzen maar ook kan
tussen de lagen een hechtlaag aanwezig zijn. Voorbeelden van geschikte materialen
voor deze hechtlagen zijn gemodificeerde polyolefinen zoals LDPE, LLDPE,
35 metallocceen PE, polyethyleen-vinylalcohol, polyethyleen-acrylzuur, polyethyleen-

methacrylzuur en polypropeen, die zijn geënt met ten minste een verbinding gekozen uit de groep bestaande uit α,β -onverzadigde dicarbonsuren, bijvoorbeeld maleïne-, fumaar- en itaconzuur en anhydriden, zure esters, - imides en - imines daarvan. Ook kunnen op de aangegeven wijze gemodificeerde copolymeren van etheen en de
5 genoemde dicarbonsuren als hechtlaag worden toegepast.

Indien de lagen onmiddellijk aan elkaar grenzen bestaat de polyolefinelaag bij voorkeur uit een mengsel van het polyolefine en een hiervoor als geschikt als hechtlaag genoemd gemodificeerd polyolefine om de hechting tussen de polyolefinelaag en het polyamide te bevorderen.

10 De polyamidelaag kan ook aan twee zijden grenzen aan een polyolefinelaag, bijvoorbeeld een LLDPE-laag, en omgekeerd. De gevormde folie bevat dan bijvoorbeeld een PA-LLDPE-PA of LLDPE-PA-LLDPE-sandwichstructuur.

Naast de genoemde lagen kunnen ook een of meer andere functionele lagen worden toegepast. In meerlaags folie veel toegepaste lagen zijn die
15 welke bestaan uit bijvoorbeeld ethyleen-vinylalcohol en ionómeren.

De totale dikte van meerlaagsfolies die in de praktijk met folieblazen en ook met de werkwijze volgens de uitvinding worden vervaardigd is gelegen tussen 20 en 300 μm . In de werkwijze volgens de uitvinding heeft de polyolefine -laag in de meerlaags folie een dikte van bij voorkeur ten minste 10 μm . De bovengrens van de
20 dikte wordt gegeven door de beoogde toepassing en de daarvoor benodigde eigenschappen en gaat in de praktijk tot ca. 100 μm . De vertakte-polyamidelaag heeft een dikte van ten minste 2 μm en bij voorkeur van ten minste 20% van de dikte van de polyolefine-laag, tot een maximum van 150 en bij voorkeur van 100 μm . De eventueel aanwezige andere lagen hebben zodanige dikten dat zij hun beoogde functie tijdens
25 het productieproces of in de te vormen meerlaags folie kunnen vervullen.

De toegepaste opblaasverhoudingen in de werkwijze volgens de uitvinding blijken hoger te kunnen worden gekozen dan bij toepassing van de conventionele niet-vertakte polyamide. Opblaasverhoudingen van meer dan 10% en zelfs 20%-40% hoger zijn mogelijk gebleken met de werkwijze volgens de uitvinding,
30 die daarmee beduidend meer flexibiliteit bezit dan de bekende werkwijze. De uitvinding heeft tevens betrekking op een meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een daarmee verbonden polyolefinelaag bevat, met het kenmerk, dat het polyamide een vertakt polyamide is.

De folie volgens de uitvinding bezit uitstekende barrière-

eigenschappen en de door de polyolefinelaag ingebrachte eigenschappen bij een lagere dikte dan de bekende folie met niet-vertakte nylon.

5 In het bijzonder bezit de folie, wanneer LLDPE als polyolefine wordt toegepast, een hoge scheursterkte in verhouding tot de hoeveelheid polyetheen die in de folie aanwezig is en kan bij een in totaal geringe dikte de gewenste goede barrière- en scheursterkte eigenschappen bezitten. Bij toepassing van een polyolefinelaag die in hoofdzaak, dat is voor ten minste 95 gew.%, uit polypropreen bestaat, wordt een dunne folie met goede oppervlakte-eigenschappen zoals een hoge glans verkregen.

10 Elke polyolefinelaag kan zijn verbonden met de aangrenzende PA-laag doordat in de polyolefine een hechtverbeteraar, in het bijzonder een gemodificeerd polyolefine zoals in het voorafgaande voor dit doel beschreven, aanwezig is. Ook kan een aparte hechtlaag aanwezig zijn zoals hiervoor voor dit doel beschreven.

15 De uitvinding zal worden toegelicht aan de hand van de navolgende voorbeelden en vergelijkende experimenten.

Vergelijkende experimenten A en B

20 Op een Bandera blaasfolielijn, uitgerust met 3 extruders elk met een ringvormige uitstroomopening van 100 mm diameter werd een folieballon geblazen bestaande uit twee buitenlagen van een PE-mengsel bestaande uit 60 gew.% LLDPE, 30 gew.% LDPE en 10 gew.% Yparex™ OH040, een MZA gemodificeerd LLDPE, als hechtverbeteraar en een tussenlaag van een vertakt polyamide. Het LLDPE is een
25 copolymeer van etheen en buteen met een Melt Flow Index (ASTM D-1238, 2,16 kg, 190°C) van 2,7 g/10 min, een smeltpunt van 125 °C en een dichtheid van 928 kg/m³. De cilindertemperatuur van de extruders bedroeg 250 °C en de koptemperatuur 260°C. De opblaasverhouding bedroeg 2,1.

30 De totale dikte van de geblazen folie bedroeg 25 µm, opgebouwd uit 2 PE buitenlagen van elk 10 µm en een polyamide tussenlaag van 5 µm. In Vergelijkend Experiment A werd als nylon Akulon™ F126-C, een niet vertakt nylon-6, toegepast en in Vergelijkend Experiment B een vertakte nylon, volgens de werkwijze van WO00/35992 vervaardigd uit 97 gew. delen caprolactam, 0,62 gew.delen bis-hexamethyleen-triamine, 0,42 gew.delen adipinezuur en 0,71 gew.delen benzoëzuur
35 met een relatieve viscositeit (gemeten aan een 1 massa% oplossing in 90% mierenzuur bij 25°C) van 2,80.

De Elmendorf scheursterkte gemeten in de extrusierichting bedroeg 27 kN/m resp. 25 kN/m.

Vergelijkend Experiment C

- 5 De werkwijze van Vergelijkend Experiment A werd herhaald met dit verschil dat als PE-laag een laag bestaande uit 90 gew.% LLDPE en 10 gew.% Yparex 0H040 werd toegepast. Het bleek niet mogelijk het proces zo te regelen dat een voldoende stabiele ballon werd verkregen.

10 Voorbeelden I en II

De werkwijze van Vergelijkend Experiment B werd herhaald met dien verstande dat de PE-lagen bestonden uit 90 gew.% LLDPE en 10 gew.% Yparex 0H040. De opblaasverhouding in Voorbeeld I bedroeg 2,1 en in Voorbeeld II 2,5. De Elmendorf scheursterkte gemeten in de extrusierichting bedroeg 104 kN/m resp.

15 98 kN/m.

- 20 Uit het voorgaande blijkt dat bij toepassing van niet-vertakt nylon de aanwezigheid van een hoeveelheid LDPE onontbeerlijk is om een stabiele folieballon te verkrijgen. Verder blijkt dat bij toepassing van een vertakte nylon een blaasfolie kan worden vervaardigd met PE-lagen die zowel enkel LLDPE als ook een mengsel van LLDPE en een ander polyetheen bevatten, waarbij de folies met enkel LLDPE een hogere scheursterkte bezitten.

CONCLUSIES

1. Werkwijze voor het door folieblazen vervaardigen van een meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een polyolefinelaag bevat, met het kenmerk, dat als polyamide een vertakt polyamide wordt toegepast.
5
2. Werkwijze volgens conclusie 1 waarbij de polyolefinelaag in hoofdzaak bestaat uit LLDPE.
3. Werkwijze volgens conclusie 2, waarin het LLDPE ten hoogste 5% van een ander polyetheen bevat.
- 10 4. Werkwijze volgens conclusie 1, waarin de polyolefinelaag in hoofdzaak bestaat uit polypropeen
5. Meerlaags folie, die ten minste een polyamidelaag en een daarmee onmiddellijk of door middel van een hechtlaag verbonden polyolefinelaag bevat, met het kenmerk, dat het polyamide een vertakt polyamide is.
- 15 6. Meerlaags folie volgens conclusie 5, waarin een of meer polyolefinelagen polyetheenlagen zijn, welke polyetheenlagen, anders dan eventueel aanwezige hechtlagen, slechts polyetheen bevatten, dat voor ten minste 95% uit lineair lage-dichtheidpolyetheen bestaat.
- 20 7. Meerlaags folie volgens conclusie 5, waarin de polyolefinelaag in hoofdzaak uit polypropeen bestaat.